



TITLE:

Synthesis and Functionalities of Conjugated Polymers with Controllable Chirality and Low Bandgaps(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Ahn, Sangbum

CITATION:

Ahn, Sangbum. Synthesis and Functionalities of Conjugated Polymers with Controllable Chirality and Low Bandgaps. 京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19011>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2016/03/23に公開; 許諾条件により要旨は2015/06/23に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	安 相範（Ahn Sangbum）
論文題目	Synthesis and Functionalities of Conjugated Polymers with Controllable Chirality and Low Bandgaps (制御可能なキラリティーやローバンドギャップを有する共役系ポリマーの合成とその機能)		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>キラルネマチック液晶（N*-LC）を化学重合の不斉液晶反応場として用いることで、ヘリカルポリアセチレン（Helical polyacetylene, H-PA）や、種々のらせん状共役系高分子が合成可能となるのみならず、N*-LC は界面重合や電解重合といった重合反応にも適用可能であることが報告されている。これにより、らせん状共役系高分子の合成における不斉液晶反応場の潜在的有用性と汎用性がますます明らかにされてきている。従来の研究では、不斉反応場に用いる N*-LC の巻き方向は一種類につき一方向に固定されており、異なる巻き方向のらせん状共役系高分子を得るには、巻き方向の異なる二種類の N*-LC を用いる必要があった。そこで、温度などの外部摂動により N*-LC の巻き方向を制御することができれば、一種類の N*-LC から巻き方向の異なるらせん状共役系高分子を得ることが可能と考えられる。つまり、重合温度のみで共役系高分子のらせん制御が可能となる。</p> <p>液晶性イオン液体（LCIL）は、液晶の異方性とイオン液体の特性を併せもつ新規材料である。そのため、LCIL は不斉液晶溶媒としての利用に留まらず、電解重合における支持電解質としての利用としての応用が期待される。</p> <p>一方、バンドギャップの狭い芳香族共役系高分子の側鎖に、機能性置換基を導入することで、新たな機能性を有するローバンドギャップポリマーを得ることが可能である。例えば、液晶基の導入により異方性を付与することや、芳香環の導入によりキノイド構造の共鳴安定化を図ることができる。そのため、ポリヘテロアリーレンメチン [Poly(heteroarylenemethine)] の主鎖および側鎖構造を変化させることで、溶解性の向上と共鳴安定化されたキノイド構造をもつ、新規ローバンドギャップポリマーを合成することが可能となる。</p> <p>本論文は、キラリティーやバンドギャップを制御した芳香族共役系高分子の合成とその機能について研究を実施し、その結果をまとめたものであり、序論、本論（第1章～第6章）、および結論からなる。</p> <p>第1編（第1章-第2章）では、温度により巻き方向を制御できる N*-LC 中での、芳香族高分子の不斉合成およびアキラル共役系高分子へのキラル転写を実施した。</p> <p>第1章では、低温で左巻きを誘起するキラルドーパント[(S)-DCB] と、高温で右巻きを誘起するキラルドーパント[(S)-PCH308*] の2種類のキラルドーパントを、高温ネマチック液晶 [PCH3E02] に添加することで、高温領域でキラル反転する N*-LC を調製した。この N*-LC を不斉液晶反応場として用い、低温および高温でポリビチエニレンフェニレン [Poly(bithienylenephenylene), PBTP] の合成を行うことで、誘起されたらせんの巻き方向を重合温度により制御した。円偏光二色性（CD）と円偏光発光（CPL）の測定結果により、低温で重合した PBTP は左巻き、高温で重合した PBTP は右巻きのヘリカル π スタッキング構造を有していることが示された。これにより、芳香族共役系高分子のらせん構造の巻き方向を重合温度のみで制御できることを明らかにした。</p> <p>第2章では、温度により可逆的にキラル反転する N*-LC に、赤緑青（RGB）色のそれぞれの発光性を有するチオフェンとフェニレンからなる共重合体を溶解させ、N*-LC からアキラルな共重合体へのキラリティー転写を実現した。この手法により、アキラルな高分子の吸収や発光に円偏光性を付与したのみならず、温度変化により RGB および白色円偏光発光性の有無を可逆的に制御できるこ</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	安 相範（Ahn Sangbum）
<p>とを明らかにした。</p> <p>第 2 編（第 3 章-第 4 章）では、様々な液晶相を示す液晶性イオン液体（LCIL）を合成し、LCIL へのキラルドーパントの添加によりキララル誘起を実現した。また、電解重合において、誘起 N* 相を呈する LCIL を溶媒に用いることで、通常の支持電解質を用いることなく、ヘリカル PEDOT を合成できることを明らかにした。</p> <p>第 3 章では、極性のシアノビフェニル(Cyanobiphenyl, CB)と、非極性のフェニルシクロヘキシル(Phenylcyclohexyl, PCH) 系メソゲン基を、イミダゾリウム環の両サイドに導入することで、様々な液晶相を示す新規 LCIL を合成した。この LCIL に、強いらせん誘起力と母液晶への相溶性を持つ軸不斉キラルドーパントを添加することで、N* 相を示す LCIL を調製した。</p> <p>第 4 章では、N* 相を示す LCIL をキララル支持電解質として用いて、3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT) 二量体モノマーの電解重合を行った。R-体または S-体のキラルドーパントを添加した LCIL をそれぞれ反応場として用いることで、合成したヘリカル PEDOT フィルムは、反応場のキラリティーに応じて異符号のコットン効果を示した。また、ヘリカル PEDOT フィルムは LCIL 反応場の指紋状模様と同様のモルフォロジーを有していることがわかった。</p> <p>第 3 編（第 5 章-第 6 章）では、新規のローバンドギャップ型共役系高分子を合成し、その光学および電気化学的性質を評価した。</p> <p>第 5 章では、ポリチエニレンメチン[Poly(thienylenemethine)] 誘導体に、キノイド構造を共鳴安定化させるターフェニレン(Terphenylene) 部位やターチオフェン(Terthiophene) 部位を導入して、ポリマーの光学および電気化学的性質を評価した。</p> <p>第 6 章では、ポリチエニレンメチン誘導体の有効共役長を増大させるため、酸触媒の種類および重合時間を変えながら重合条件を最適化するとともに、バンドギャップの狭小化を図った。次に、側鎖に導入する芳香環の種類を変化させることで、ポリマーの光学および電気化学的バンドギャップの変化を系統的に評価した。</p> <p>本研究では、温度変化によりらせんの巻き方向が変わる不斉液晶場を用いて、ヘリカル芳香族共役系高分子を合成するとともに、クロスカップリングにおける重合生成物のキラリティーの制御を行った。さらに、不斉液晶場を用いて、RGB および白色の円偏光発光の制御を実現した。新規に合成した液晶性イオン液体は、電解重合における支持電解質の役割をも担うことを明らかにした。また、ローバンドギャップ型共役系高分子の主鎖と側鎖の構造と組み合わせを最適化することで、光学および電気化学的バンドギャップの狭小化を実現した。本研究の結果は、キラリティーおよびローバンドギャップの機能性を有する共役系高分子の開発に寄与するものと期待される。</p> <p>終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、制御可能なキラリティーやローバンドギャップを有する共役系ポリマーの合成とその機能の発現についてまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 温度によりらせんピッチとキラリティーを制御できる不斉液晶反応場を用いて、芳香族共役系高分子のポリビチエニレンフェニレン[Poly(bithienylenephene), PBTP]のキラリティーを重合温度の変化により制御できることを明らかにした。
2. 温度により可逆的にキラル反転するキラルネマチック(N*-LC)に RGB 色の発光性芳香族共役系共重合体を溶解させ、N*-LC からアキラルな共重合体へのキラル反転を実現した。また、高い非対称性因子を示す RGB および白色の円偏光発光を発現させた。
3. イミダゾリウム塩の両サイドに二種類の液晶基を導入して、従来にない新規の液晶性イオン液体を合成した。これに、軸不斉ビナフチル誘導体を添加することでキラリティー誘起し、N* 相を有する液晶性イオン液体を構築した。
4. エチレンジオキシチオフェン(EDOT)二量体モノマーについて、N*を示す液晶性イオン液体を不斉反応場として用いることで、支持電解質なしで電解重合を行った。得られたポリマー(PEDOT)のキラリティーは、添加したキラルドーパントのキラリティーによって決定されることを明らかにした。また、ポリマー鎖の束であるフィブリルは、(R)-PEDOT では左巻き、(S)-PEDOT では右巻きのスパイラル形態を有しており、N*相を呈する液晶性イオン液体を用いることで、らせん構造の形成と制御が可能であることを示した。
5. ポリチエニレンメチン[Poly(thienylenemethine)]誘導体にターフェニレン(Terphenylene)部位を導入することで、共鳴安定化したキノイド構造を持つローバンドギャップ型高分子を合成した。
6. 重合時間と酸触媒の最適化により、Poly(thienylenemethine)誘導体の重合度を増大させ、その光学的および電気化学的バンドギャップの狭小化を実現した。

以上、本論文は、キラリティーやローバンドギャップを有する共役系高分子を合成し、不斉液晶反応場の展開と、共役系高分子の電子・光機能性の開発を述べたものであり、これらの成果は学術上、寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 27 年 2 月 21 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日：2015 年 6 月 23 日以降